

电纺纳米纤维膜荧光传感器 在重金属检测中的应用

梁志奇¹, 崔向旭², 张志明², 安立宝^{1*}

(1. 华北理工大学机械工程学院, 河北 唐山 063210;

2. 华北理工大学材料科学与工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要:概述了静电纺丝纳米纤维膜荧光传感器的传感原理;根据传感方式的不同,静电纺丝纳米纤维膜荧光传感器可分为淬灭型、增强型和比率型,综述了这3种荧光传感器在重金属离子检测方面的研究进展;最后对静电纺丝纳米纤维膜荧光传感器的前景进行了展望。

关键词:荧光传感器;静电纺丝;纳米纤维膜;重金属;检测

中图分类号:TQ34

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)02-0226-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.048

Application of electrospinning nanofiber membrane fluorescence sensor in detection of heavy metals

LIANG Zhi-qi¹, CUI Xiang-xu², ZHANG Zhi-ming², AN Li-bao^{1*}

(1. College of Mechanical Engineering, North China University of Science and Technology,

Tangshan 063210, China; 2. College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: The sensing principle of electrospinning nanofiber membrane fluorescence sensors is summarized. According to different sensing modes, the electrospinning nanofiber membrane fluorescence sensors are divided into the quenching type, the enhanced type and the ratio type. The research progress in these three types of sensors in the detection of heavy metal ions is reviewed, and the prospect for electrospinning nanofiber membrane fluorescence sensors is expected.

Key words: fluorescence sensor; electrospinning; nanofiber membrane; heavy metal; detection

随着工业污染的加剧,重金属污染物通过不同渠道进入水体中,这些污染物通常来自于重金属的开采、印刷品的使用以及汽车废气的排放等途径^[1]。重金属在雨水作用下渗入土壤中,被植物吸收并富集,以食物的方式进入人体,给人类的生命健康带来威胁^[2]。对于重金属离子的检测,目前使用的方法有原子吸收光谱法^[3]、原子发射光谱法^[4]、X射线荧光光谱法^[5]和电感耦合等离子体质谱法^[6]等。然而这些检测方法成本较高,需要复杂的样品预处理和大型试验设备,不能满足市场所追求的快速检测的需要。为实现环境与人类健康的可持续发展,开发出一种灵敏度高、选择性强、响应快的重金属离子检测方法十分必要。

荧光传感技术具有灵敏度高、操作简单和瞬态响应等一系列优点,是一种比较有发展前景的化学

检测技术。作为一种化学传感器,荧光传感器主要是由荧光团、连接基团和识别基团3部分组成^[7]。检测过程中,当识别基团与重金属离子(待分析物)结合后,荧光传感器的光物理性质发生变化,具体表现为荧光团荧光的增强、淬灭或荧光光谱发生位移^[8]。荧光传感器的检测对象主要包括溶液、薄膜和固体粉末。在每次测量之后,传感器由于受分析物的污染,难以清洗,不能重复使用。随着纳米材料的发展,具备检测功能的纳米纤维膜引起了人们的广泛关注,而静电纺丝技术正是一种操作简单、适用性广、价格低廉的纳米纤维膜制备技术^[9]。溶液或熔融液体在高压静电场力的作用下产生相互连接的膜状纤维网,纤维直径在10~1 000 nm之间^[10]。由于具有多孔性结构,静电纺丝纳米纤维膜有着比连续薄膜高1~2个数量级的比表面积,对重金属离子

收稿日期:2019-04-08;修回日期:2019-12-04

基金项目:国家自然科学基金项目(51472074);河北省百人计划资助项目(E2012100005)

作者简介:梁志奇(1998-),男,硕士生;安立宝(1965-),男,博士,教授,研究方向为微纳制造技术、碳纳米功能材料特性及应用,通讯联系人,lan@ncst.edu.cn。

有更高的灵敏度和响应速度^[11]。此外,静电纺丝纳米纤维膜传感器还有着良好的可逆性和荧光稳定性,经过多次的荧光淬灭和再生,传感信号强度损失较小,可重复使用^[12]。目前,静电纺丝纳米纤维膜荧光传感器在重金属离子检测领域得到了广泛应用。

1 淬灭型荧光传感器

淬灭型荧光传感器检测待分析物时,荧光分子与待分析物相互作用可引起荧光强度降低或者荧光消失的现象称为荧光淬灭。Wang等^[11]将荧光指示剂茈甲醇(PM)与聚丙烯酸(PAA)共价结合得到一种新型荧光聚合物聚丙烯酸-聚茈甲醇(PAA-PM),然后将PAA-PM和聚氨酯(PU)混合溶液用静电纺丝方法制得纳米纤维膜。结果表明,Fe³⁺与荧光分子PM结合使纤维膜发生了荧光淬灭现象,纤维膜的荧光强度随Fe³⁺浓度增加而降低,对Fe³⁺的检出限为 1.1×10^{-6} mol/L。此纤维膜可作为一种淬灭型纳米纤维膜荧光传感器用于Fe³⁺的检测。

对于Hg²⁺的传感检测,Senthamizhan等^[13]报道了一种基于静电纺丝方法制备的载荧光金纳米簇的聚乙烯醇纳米纤维膜(AuNC-NFM)。该膜荧光传感器在紫外线照射下发出红光,在紫外线照射下浸入Hg²⁺溶液中荧光淬灭,红光消失。该纳米纤维膜荧光传感器对Hg²⁺的检出限为1 μg/L。Si等^[14]通过静电纺丝方法制备出还原式聚苯胺纳米纤维膜(PANI-LBNF)。该膜具有均匀且致密的纳米纤维结构,在其他重金属离子存在的情况下能够选择性地对Hg²⁺快速产生响应,检出限可达到 5×10^{-9} mol/L。

Ongun等^[15]分别使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和乙基纤维素(EC)作为底物与荧光分子N-3-烯丙基-4-二甲基氨基苯基异烟酰肼(DPAINH)混合,通过静电纺丝混纺制得2种荧光纳米纤维膜,均可用于Cu²⁺的检测。2种纳米纤维膜遇到Cu²⁺都会发生荧光淬灭现象,PMMA纳米纤维膜检出限为 3.8×10^{-5} μg/L,EC纳米纤维膜检出限为 1.4×10^{-4} μg/L。静电纺丝纳米纤维膜检测Cu²⁺的敏感性比连续薄膜高6~20倍,检测的响应时间小于1 min。由此可知,2种纳米纤维膜都对Cu²⁺检测灵敏度较高,响应速度快,并且有较低的检出限。Heng等^[16]将六苯基硅油和PMMA混合,通过静电纺丝方法制备成荷叶状结构的复合纳米纤维薄膜。该膜对Fe³⁺和Hg²⁺表现出荧光淬灭现象。与

传统的聚合物薄膜相比,该纳米纤维膜具有更好的疏水性。良好的疏水性不仅提高了膜的灵敏度,还增强了传感器重复使用的稳定性。

Wang等^[17]把1,4-二羟基蒽醌(1,4-DHAQ)作荧光分子与纤维素(CL)混合,通过静电纺丝方法制备了荧光传感纳米纤维膜(1,4-DHAQ@CL),可应用于污水中Cu²⁺和Cr³⁺的检测。将1,4-DHAQ@CL浸入Cu²⁺溶液中,纤维膜发生荧光淬灭现象,再浸入Cr³⁺溶液中,由于膜上的铜基苯酚与Cr³⁺发生可逆反应,膜又恢复了荧光。实验表明,1,4-DHAQ@CL膜随Cu²⁺的浓度从 2.5×10^{-9} ~ 3.75×10^{-8} mol/L,荧光强度呈线性减弱趋势;而随Cr³⁺浓度从 2.5×10^{-9} ~ 2.5×10^{-8} mol/L,荧光强度呈线性增加趋势。而且1,4-DHAQ@CL对Cu²⁺和Cr³⁺具有良好的选择性。

淬灭型静电纺丝纳米纤维膜荧光传感器有一个缺陷,即当传感器没有对金属离子进行响应的时候,有自身的荧光信号作为背景,会对检测结果产生影响。

2 增强型荧光传感器

增强型荧光传感器在检测待分析物时,荧光分子与待分析物结合,产生响应,使传感器产生荧光或者荧光强度增强。

Cho等^[18]通过使用茈衍生物(PyDAN2)合成了一种可对Cu²⁺进行检测的新型静电纺丝荧光纳米纤维膜(Fiber-g-PyDAN2)。起初Fiber-g-PyDAN2膜无荧光,对Cu²⁺响应发出蓝色荧光,检出限为 10^{-5} ~ 10^{-2} mol/L。将乙二胺四乙酸(EDTA)试剂滴到检测Cu²⁺过后的Fiber-g-PyDAN2上,发现膜的荧光强度恢复到初始状态,荧光消失,实验表明该纳米纤维膜具有可逆性。该小组继续使用罗丹明B衍生物(RhBN2)通过静电纺丝制得了新型荧光纳米纤维膜(Fiber-g-RhBN2)。在一定的pH下,无荧光的Fiber-g-RhBN2对溶液中的Hg²⁺响应,发出橘红色荧光,检出限为 10^{-5} ~ 10^{-2} mol/L。该研究小组^[19]将聚甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)和罗丹明B衍生物(RHB)的聚合物共混,然后通过静电纺丝得到纳米纤维膜HEMA-co-NMA-co-RHB。该膜在溶液呈酸性时能和Hg²⁺发生响应,发出红色荧光,可以用来检测Hg²⁺。

对于Al³⁺的检测,Kim等^[20]使用甲醇和冰醋酸对罗丹明6G-酰肼进行处理,得到罗丹明6G-酰肼的荧光分子(R2PP),将R2PP与PU通过静电纺丝

方法混纺制备出高选择性的静电纺丝纳米纤维膜(R2PP-PU),如图 1 所示。将含有 Al^{3+} 的溶液滴在该纤维膜上进行检测,纤维膜对 Al^{3+} 产生响应,发出红色荧光。随着 Al^{3+} 浓度的增加,荧光强度在 $0.05 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ 范围内呈线性增强,检出限最低可达 $8.5 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。更重要的是,R2PP-PU 在其他金属离子存在下仅对 Al^{3+} 有较强的选择性。该 R2PP-PU 膜具有可逆性,用乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)试剂处理后可以重复使用。由于具有高的灵敏度,较低的检出限等优点,该传感器可作为 Al^{3+} 检测的新型纳米纤维膜传感器,目前已应用于现场样品分析。

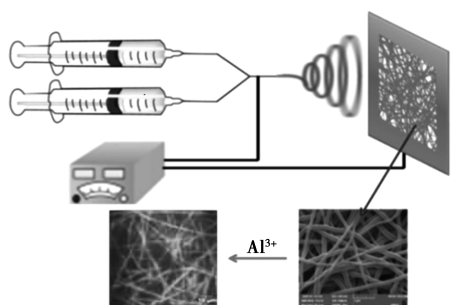


图 1 PU 与 R2PP 共混制备荧光纳米纤维膜及检测 Al^{3+} 过程

Horzum 等^[21]使用壳聚糖(chitosan)负载罗丹明酰肼(Md-RhB)合成的荧光分子通过静电纺丝制备的纳米纤维膜,可用于 Hg^{2+} 的检测,检出限为 10^{-12} mol/L 。纳米纤维膜在 Hg^{2+} 存在的情况下,荧光强度明显增强。以聚丙烯腈(PAN)与荧光分子二硫缩醛改性酰亚胺(DTPDI)为基底, Ma 等^[22]通过静电纺丝方法混纺制得了可用于 Hg^{2+} 检测荧光纳米纤维膜。因为 DTPDI 在 Hg^{2+} 的存在下水解分离并形成油溶性荧光染料,随着 Hg^{2+} 浓度增大,荧光增强,对 Hg^{2+} 的检出限可达到 $1 \mu\text{g/L}$ 。

以聚琥珀酰亚胺(PSI)和二甲基甲酰胺(DMF)为底物, Zhang 等^[23]通过静电纺丝方法制得多孔聚琥珀酰亚胺纳米纤维膜(PSI-NH),再将 PSI-NH 膜与乙二胺交联,放入 NaOH 碱溶液进行水解处理,便可得到能够检测 Cu^{2+} 的聚天冬氨酸(PASP-NH)纳米纤维薄膜。溶液中的 Cu^{2+} 通过络合作用与 PASP-NH 膜结合, PASP-NH 膜在酸性条件下从白色变为蓝色,在碱性条件下从蓝色变为紫色,检出限为 0.01 mg/L 。膜的颜色会发生由蓝色到紫色的转变。PASP-NH 膜经过适当的酸碱处理后溶液呈中性,便可以重复使用。

Wei 等^[24]利用螺内酰胺-罗丹明衍生物(SRD)

和磺内酰胺-罗丹明衍生物(SSRD)分别修饰了聚乙烯醇电纺纳米纤维膜(PVANF),得到 PVANF-SSRD 和 PVANF-SSRD 2 种纳米纤维膜,可用于 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Hg^{2+} 的检测和吸附。检测时, PVANF-SSRD 膜对 Fe^{3+} 发出粉红色荧光,对 Cr^{3+} 发出紫色荧光,检出限都是 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; PVANF-SSRD 膜对 Hg^{2+} 发出红色荧光,检出限为 $5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。经过 NaOH 溶液或乙二胺四乙酸四钠(Na_4EDTA)溶液处理后,2 种纤维膜均能在不降低检测能力的情况下再利用。

增强型静电纺丝纳米纤维膜荧光传感器起初无荧光,可为检测提供一个较低的空白背景,检测的信噪比通常会较大。与淬灭型相比,增强型荧光传感器检测的灵敏度有所提高,而且经处理后能够重复使用,同时也能获得较低的检出限^[25]。

3 比率型荧光传感器

比率型荧光传感的 2 种传感机理:分子内电荷转移(ICT)^[26],重金属离子与识别基团络合,形成一个基态电子云,在共轭体系中得-失电子的作用下,荧光光谱发生蓝移或红移;荧光共振能量转移(FRET)^[27],指激发态上的供体荧光团通过偶极耦合将能量传递给受体荧光团,实现了比率型荧光传感。

Liang 等^[28]将聚合物聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-*N*-羟甲基丙烯酰胺-丙烯酸与荧光分子 1-苯甲酰基-3-[2-(2-烯丙基-1,3-二氧代-2,3-二氢-1-氢-苯并异喹啉-6-基氨基)-乙基]-硫脲(BNPTU)和磁铁矿纳米颗粒(Fe_3O_4 -NPS)共混,通过静电纺丝制备出多功能纳米纤维膜。该膜既能对 Hg^{2+} 检测,又能利用自身的磁性进行 Hg^{2+} 的回收。纳米纤维膜对 Hg^{2+} 响应时,荧光光谱发生蓝移,由绿光变成了蓝光。该纳米纤维膜对 Hg^{2+} 的响应受温度影响,当溶液温度升高时,蓝色变浅,膜的荧光强度降低,对 Hg^{2+} 的响应减弱,如图 2 所示。

Chen 等^[29]将 HEMA、NMA 和 4-氯-7-硝基苯的聚合物(NBD-OMA)共混制得聚合物(HEMA-co-NMA-co-NBD),然后再与螺内酯-罗丹明衍生物(SRhBOH)混合,通过静电纺丝方法制备出荧光纳米纤维膜[Poly(HEMA-co-NMA-co-NBD)-SRhBOH]。在该静电纺丝纳米纤维膜中,SRhBOH 对溶液酸碱度和 Fe^{3+} 具有很强的选择性,在中性或碱性介质或不含 Fe^{3+} 的水溶液中无荧光,在酸性介质或 Fe^{3+} 溶液中有强荧光出现。

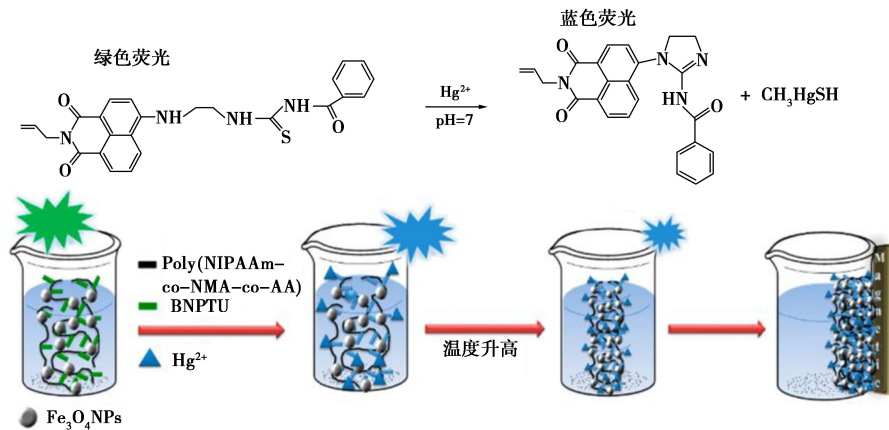


图2 BNPTU 与 Hg^{2+} 的反应方程式以及纤维膜对 Hg^{2+} 的响应随温度的变化

Wang 等^[30] 制备一种可以用于 Cu^{2+} 检测的荧光纳米纤维薄膜 (MMA-co-NAAP)。该纤维膜对 Cu^{2+} 在 $2.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L 的浓度响应范围内表现较高的灵敏度。当 Cu^{2+} 浓度在 $0 \sim 2.0 \times 10^{-5}$ mol/L 时, 纤维膜对 Cu^{2+} 的静态响应时间小于 30 s, 随着 Cu^{2+} 浓度增高, 响应时间越长。回收试验表明, 将膜放入 EDTA 溶液里, 膜恢复荧光。而且, 该纳米纤维膜在不丧失灵敏度的情况下, 可重复 3 次。经过 3 次后, 可能由于薄膜损坏导致荧光减弱。纤维膜对 Cu^{2+} 的检出限为 2×10^{-5} mol/L。该膜还可用于水溶液中 Cu^{2+} 的吸附, 每克 MMA-co-NAAP 膜对

Cu^{2+} 吸附量为 10.39 mg。

比率型静电纺丝纳米纤维膜荧光传感器是用 2 个波长的荧光强度的比值作为最终的信号输出结果, 可减少仪器、环境以及材料自身所带来的信号干扰, 而且 2 种颜色的变化具有较好的直观性。

3 种类型荧光传感器对重金属离子的检测结果汇总见表 1。对于 Fe^{3+} 的检测, 3 种类型传感器的线性检测范围比较接近, 而且检出限都在 10^{-6} mol/L 左右。对于 Hg^{2+} 的检测, Horzum 等^[21] 制备的一种增强型纤维膜荧光传感器, 具有较高的灵敏度和较大的检测范围, 检出限低至 10^{-12} mol/L, 然而比率型

表 1 电纺纳米纤维膜荧光传感器对重金属离子的检测

试剂或底物	检测离子	线性范围	检出限
淬灭型			
PM, PAA, PU ^[11]	Fe^{3+}	$0 \sim 6 \times 10^{-6}$ mol/L	1.1×10^{-6} mol/L
AuNC, PVA ^[13]	Hg^{2+}	$0 \sim 100$ $\mu\text{g/L}$	1 $\mu\text{g/L}$
PMMA, EC, DPAINH ^[15]	Cu^{2+}	PMMA 膜: $10^{-3} \sim 10^6$ $\mu\text{g/L}$, EC 膜: $10^{-3} \sim 10^7$ $\mu\text{g/L}$	PMMA 膜: 3.8×10^{-5} $\mu\text{g/L}$, EC 膜: 1.4×10^{-4} $\mu\text{g/L}$
1,4-DHAQ, CL ^[17]	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	Cu^{2+} : $2.5 \times 10^{-9} \sim 3.75 \times 10^{-8}$ mol/L, Cr^{3+} : $2.5 \times 10^{-9} \sim 2.5 \times 10^{-8}$ mol/L	Cu^{2+} : 3.75×10^{-9} mol/L, Cr^{3+} : 3.75×10^{-9} mol/L
增强型			
Chitosan, Md-RhB, HFIP ^[21]	Hg^{2+}	$10^{-10} \sim 0.2$ mol/L	10^{-12} mol/L
PSI, DMF, PASP ^[23]	Cu^{2+}	$0.01 \sim 100$ mg/L	0.01 mg/L
SRD, SSRD, PVANF ^[24]	$\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Hg}^{2+}$	Cr^{3+} : $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L, Fe^{3+} : $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L, Hg^{2+} : $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5}$ mol/L	Cr^{3+} : 1×10^{-6} mol/L, Fe^{3+} : 1×10^{-6} mol/L, Hg^{2+} : 5×10^{-7} mol/L
比率型			
NIPAAm-co-NMA-co-AA, BNPTU, Fe_3O_4 -NPS ^[28]	Hg^{2+}	$10^{-4} \sim 10^{-2}$ mol/L	10^{-4} mol/L
HEMA, SRhBOH, NMA, NBD-OMA ^[29]	Fe^{3+}	$10^{-6} \sim 10^{-2}$ mol/L	10^{-6} mol/L
MMA, NAAP ^[30]	Cu^{2+}	$0 \sim 2 \times 10^{-5}$ mol/L	2×10^{-5} mol/L

传感器检出限仅为 10^{-4} mol/L。对于 Cu^{2+} 的检测, 淬灭型纳米纤维膜荧光传感器的检出限在 10^{-9} mol/L 左右, 而增强型和比率型传感器则在 10^{-5} mol/L 附近。对于 Cr^{3+} 的检测, Wang 等^[17] 制备的淬灭型纤维膜 (1,4-DHAQ@CL) 传感器有着较低的检出限, 但是线性检测范围较小。

4 总结与展望

综述了淬灭型、增强型和比率型 3 种静电纺丝纳米纤维膜荧光传感器在重金属检测方面的研究进展。3 种传感器在实际重金属检测方面渐趋成熟, 检出限、灵敏度、响应时间和重复使用性都有良好的保证。目前, 静电纺丝纳米纤维膜正被广泛用于新型荧光传感器的研制, 开发抗干扰性强、能同时进行多种重金属离子实时检测的便携式纤维膜传感器是未来的研究趋势。随着对静电纺丝纳米纤维膜荧光传感器的不断探索, 该类型传感器将在未来环境监测、分析与保护等领域获得普遍应用。

参考文献

- [1] 宋如愿, 夏子华, 赵璐洋, 等. 基于金属离子检测的纳米荧光传感器[J]. 现代化工, 2017, 37(10): 212-216.
- [2] Zheng J, Chen K H, Yan X, *et al.* Heavy metals in food, house dust, and water from an e-waste recycling area in South China and the potential risk to human health[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 96: 205-212.
- [3] Barbosa V M P, Barbosa A F, Bettini J, *et al.* Direct extraction of lead (II) from untreated human blood serum using restricted access carbon nanotubes and its determination by atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2016, 147: 478-484.
- [4] Yu J, Yang S X, Sun D X, *et al.* Simultaneously determination of multi metal elements in water samples by liquid cathode glow discharge-atomic emission spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2016, 128: 325-330.
- [5] Brent R N, Wines H, Luther J, *et al.* Validation of handheld X-ray fluorescence for in situ measurement of mercury in soils[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1): 768-776.
- [6] Bua D G, Annuario G, Albergamo A, *et al.* Heavy metals in aromatic spices by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Food Additives and Contaminants Part B*, 2016, 9(3): 210-216.
- [7] López-Gejo J, Arranz A, Navarro A, *et al.* Microsensors based on GaN semiconductors covalently functionalized with luminescent Ru (II) complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(6): 1746-1747.
- [8] Jiang P J, Guo Z J. Fluorescent detection of zinc in biological systems: Recent development on the design of chemosensors and biosensors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248(1): 205-229.
- [9] Li Z Y, Li T, An L B, *et al.* Preparation of chitosan/polycaprolactam nanofibrous filter paper and its greatly enhanced chromium(VI) adsorption[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 494: 65-73.
- [10] Zhong J, Zhang H, Yan J, *et al.* Effect of nanofiber orientation of electrospun nanofibrous scaffolds on cell growth and elastin expression of muscle cells[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, 136: 772-778.
- [11] Wang X Y, Drew C, Lee S H, *et al.* Electrospun nanofibrous membranes for highly sensitive optical sensors[J]. *Nano Letters*, 2002, 2(11): 1273-1275.
- [12] Long Y Y, Chen H B, Yang Y, *et al.* Electrospun nanofibrous film doped with a conjugated polymer for DNT fluorescence sensor[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(17): 6501-6509.
- [13] Senthamizhan A, Celebioglu A, Uyar T. Correction; Flexible and highly stable electrospun nanofibrous membrane incorporating gold nanoclusters as an efficient probe for visual colorimetric detection of Hg(II)[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(32): 12717-12723.
- [14] Si Y, Wang X Q, Li Y, *et al.* Optimized colorimetric sensor strip-formercury(II) assay using hierarchical nanostructured conjugated polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(3): 645-652.
- [15] Ongun M Z, Ertekin K, Goemurk M, *et al.* Copper ion sensing with fluorescent electrospun nanofibers[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 90(11): 177-185.
- [16] Heng L P, Wang X Y, Dong Y Q, *et al.* Bio-inspired fabrication of lotus leaf like membranes as fluorescent sensing materials[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2008, 3(6): 1041-1045.
- [17] Wang M L, Meng G W, Huang Q, *et al.* Electrospun 1,4-DHAQ-doped cellulose nanofiber films for reusable fluorescence detection of trace Cu^{2+} and further for Cr^{3+} [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(1): 367-373.
- [18] Cho C J, Lu S T, Kuo C C, *et al.* Pyrene or rhodamine derivative-modified surfaces of electrospun nanofibrous chemosensors for colorimetric and fluorescent determination of Cu^{2+} , Hg^{2+} , and pH[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2016, 108: 137-147.
- [19] Chen B Y, Kuo C C, Cho C J, *et al.* Novel fluorescent chemosensory filter membranes composed of electrospun nanofibers with ultra-selective and reversible pH and Hg^{2+} sensing characteristics[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 143: 129-142.
- [20] Kim C, Hwang J Y, Ku K S, *et al.* A renovation of non-aqueous Al^{3+} sensor to aqueous media sensor by simple recyclable immobilize electrospun nano-fibers and its uses for live sample analysis[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 228: 259-269.
- [21] Horzum N, Mete D, Karakus E, *et al.* Rhodamine-immobilised electrospun chitosan nanofibrous material as a fluorescence turn-on Hg^{2+} sensor[J]. *ChemistrySelect*, 2016, 4: 1-6.

(下转第 235 页)

(HPLC) 进行分析测定。采用正丙醇/异丙醇-(NH₄)₂SO₄ 二元双水相体系萃取环境水样中的三唑类杀菌剂,具有操作简单、成本低、分相快、作用条件温和、萃取效率高等优点。此外,该分析方法线性范围较好、检出限较低、精密度和重现性也较好,可用于实际水样中痕量三唑类杀菌剂残留的检测分析。

参考文献

- [1] 葛娜,刘晓茂,李学民,等.气相色谱-质谱法测定蔬菜与水果中 11 种三唑类农药残留[J].分析测试学报,2011,30(12):1351-1355.
- [2] 庄乾坤,郑和辉,卞战强,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水中 6 种三唑类杀菌剂[J].中国卫生检验杂志,2016,(2):153-155.
- [3] Sarafrazayadi A, Assadi H, Wan A W I. Determination of triazole fungicides using hollow fiber liquid phase microextraction prior to gas chromatography-mass spectrometry analysis [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(7):3101-3107.
- [4] Millán S, Sampedro M C, Unceta N, et al. Coupling solid-phase microextraction and high-performance liquid chromatography for direct and sensitive determination of halogenated fungicides in wine. Journal of Chromatography A, 2003, 995(1/2):135-142.
- [5] Liu C X, Wang B, Xu P, et al. Enantioselective determination of triazole fungicide epoxiconazole bioaccumulation in tubifex based on HPLC-MS/MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 62(2):360-367.
- [6] Madeira P P, Reis C A, Rodrigues A E, et al. Solvent properties governing protein partitioning in polymer/polymer aqueous two-phase systems [J]. Chromatogr A, 2011, 1018(10):1379-1384.
- [7] Amid M, Manap Y, Zohdi N K. A novel aqueous two phase system composed of a thermo-separating polymer and an organic solvent for purification of thermo-acidic amylase enzyme from red pitaya (Hylocereus polyrhizus) peel [J]. Molecules, 2014, 19(5):6635-6650.
- [8] Antep H M, Mumcu T, Bostanci K, et al. Ultrasound-assisted surfactant/ionic liquid aqueous two-phase system extraction prior to high performance liquid chromatography for the determination of tetracyclines in milk and honey samples [J]. Turk J Chem, 2017, 41:955-966.
- [9] Mei J, Chen H, Wang H, et al. Synthesis of 2-phenylethanol by bio-conversion in aqueous/organic solvent two-phase system [J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5):782-785.
- [10] Li C X, Han J, Wang Y, et al. Extraction and mechanism investigation of trace roxithromycin in real water samples by use of ionic liquidsalt aqueous two-phase system [J]. Anal Chim Acta, 2009, 653:178-183.
- [11] Wang L, Zhang X H, Chang Q Y, et al. A graphene-coated magnetic nanocomposite for the enrichment of fourteen pesticides in tomato and rap samples prior to their determination by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Anal Methods, 2014, 6(1):253-260.
- [12] Tang T, Qian K, Shi T, et al. Determination of triazole fungicides in environmental water samples by high performance liquid chromatography with cloud point extraction using polyethylene glycol 600 monooleate [J]. Anal Chim Acta, 2010, 680(1):26-31.
- [13] 张敏,黄其亮,殷帅,等.基于离子液体的分散液相微萃取-高效液相色谱法测定水中三唑类农药[J].华中农业大学学报,2012,31(3):341-345. ■
- (上接第 230 页)
- [22] Ma L J, Liu K L, Yin M Z, et al. Fluorescent nanofibrous membrane (FNFM) for the detection of mercuric ion (II) with high sensitivity and selectivity [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 238:120-127.
- [23] Zhang C D, Wan L Y Q, Wu S H, et al. A reversible colorimetric chemosensor for naked-eye detection of copper ions using poly(aspartic acid) nanofibrous hydrogel [J]. Dyes and Pigments, 2015, 123:380-385.
- [24] Wei Z, Zhao H, Zhang J H, et al. Poly(vinyl alcohol) electrospun nanofibrous membrane modified with spirolactam-rhodamine derivatives for visible detection and removal of metal ions [J]. RSC Advances, 2014, 4(93):51381-51388.
- [25] Nolan E M, Lippard S J. A "turn-on" fluorescent sensor for the selective detection of mercuric ion in aqueous media [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(47):14270-14271.
- [26] Wang J B, Qian X H, Qian J H, et al. Micelle-induced versatile performance of amphiphilic intramolecular charge-transfer fluorescent molecular sensors [J]. Chemistry-A European Journal, 2007, 13(26):7543-7552.
- [27] Zhou Z G, Yu M X, Yang H, et al. FRET-based sensor for imaging chromium (III) in living cells [J]. Chemical Communications, 2008, 29(29):3387-3389.
- [28] Liang F C, Luo Y L, Kuo C C, et al. Novel magnet and thermoresponsive chemosensory electrospinning fluorescent nanofibers and their sensing capability for metal ions [J]. Polymers, 2017, 9(4):136.
- [29] Chen B Y, Kuo C C, Huang Y S, et al. Novel highly selective and reversible chemosensors based on dual-ratiometric fluorescent electrospun nanofibers with pH- and Fe³⁺-modulated multicolor fluorescence emission [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(4):2797-2808.
- [30] Wang W, Yang Q B, Sun L, et al. Preparation of fluorescent nanofibrous film as a sensing material and adsorbent for Cu²⁺ in aqueous solution via copolymerization and electrospinning [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 194(1/2):185-192. ■